

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. September 2001 (27.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/70819 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08B 1/00,  
D01F 2/00, D01D 1/02, C08J 5/18, C08L 1/02 // 1:02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/03413

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. September 2000 (29.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 13 777.6 20. März 2000 (20.03.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **ALCERU SCHWARZA GMBH** [DE/DE];  
Breitscheidstrasse 148, 07407 Rudolstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BAUER, Ralf-Uwe**  
[DE/DE]; Am Anger 9, 07407 Rudolstadt (DE). **KIND,**  
**Uwe** [DE/DE]; Kastanienring 37, 07407 Rudolstadt (DE).

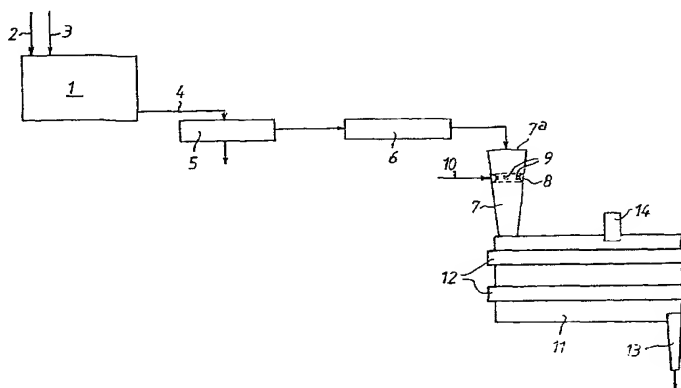
(74) Anwalt: **BRANDENBURG, Thomas**; Frankfurter  
Strasse 68, 53773 Hennef (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK,  
DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,  
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,  
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT,  
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR CONTINUALLY PRODUCING A SUSPENSION OF CELLULOSE IN AN AQUE-  
OUS AMINE OXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG EINER SUSPEN-  
SION VON CELLULOSE IN EINEM WÄSSRIGEN AMINOXID



(57) Abstract: The invention relates to a method for continually producing a suspension of cellulose in an aqueous tertiary amine oxide for the use according to the lyocell method. According to the inventive method, (a) a cellulose suspension is produced by means of cellulose and an amine oxide-free aqueous phase at a mass ratio ranging from 1:3 to 1:40, (b) the cellulose suspension is dewatered to form a material having a cellulose content ranging from 20 to 80 mass- % and (c) the moist cellulose material is mixed with water-containing amine oxide and is conveyed through a horizontal shear zone in such a way that a suspension having an amine oxide content in the liquid phase is produced after mixing, whereby said content ranges from 70 to 80 mass- % and the suspension essentially completely fills the available conveying cross-section in the shear zone. The inventive method is characterised in that, in step (c), water-containing amine oxide in the finely dispersed form is added to the moist cellulose material in a fall zone which is only partially filled by the cellulose material and that the cellulose material which is mixed with the amine oxide is inserted into the shear zone. The invention also relates to a device for carrying out said method that requires comparatively few apparatuses for producing the suspension. The throughput of the cellulose material can be increased, whereby said throughput is related to the volume of the shear zone.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/70819 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Suspension von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid für den Einsatz im Lyocellverfahren, bei dem man: (a) aus Zellstoff und einer aminoxidf freien wässrigen Phase in einem Masseverhältnis in dem Bereich von 1 : 3 bis 1 : 40 eine Zellstoffsuspension bildet, (b) die Zellstoffsuspension zu einem Material mit einem Cellulosegehalt in dem Bereich von 20 bis 80 Masse-% entwässert, und (c) das feuchte Cellulosematerial mit soviel wasserhaltigem Aminoxid mischt und durch eine horizontale Scherzone fördert, daß sich nach der Mischung eine Suspension mit einem Aminoxid-Gehalt in der flüssigen Phase in dem Bereich von 70 bis 80 Masse-% ergibt, wobei die Suspension den verfügbaren Förderquerschnitt in der Scherzone im wesentlichen vollständig ausfüllt, dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe (c) dem feuchten Cellulosematerial in einer von dem Cellulosematerial nur teilweise ausgefüllten Fallzone wasserhaltiges Aminoxid in feinverteilter Form zugesetzt wird und das mit dem Aminoxid versetzte Cellulosematerial in die Scherzone eingeführt wird. Die Erfindung umfaßt auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Das Verfahren erfordert einen vergleichsweise geringen apparativen Aufwand für die Suspensionsbildung. Der auf das Volumen der Scherzone bezogene Durchsatz des Cellulosematerials kann vergrößert werden.

Verfahren und Vorrichtung zur  
kontinuierlichen Herstellung einer  
Suspension von Cellulose in einem wässrigen Aminoxid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Suspension von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid für den Einsatz im Lyocellverfahren. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Es ist bekannt, cellulosische Form- und Spinnmassen aus Lösungen von Cellulose in Aminoxiden, vorzugsweise in N-Methylmorpholin-N-oxid, und einem Nichtlösungsmittel für Cellulose, vorzugsweise Wasser, herzustellen. Durch Verformung der Lösung, Verstrecken und Regenerieren der Cellulose erhält man Produkte mit vielfältiger Anwendbarkeit im textilen und nichttextilen Bereich, vergl. W. Berger, Möglichkeiten und Grenzen alternativer Celluloseauflösung und -verformung, Lenzinger Berichte 74 (1994) 9, S. 11-18. Derart hergestellte Fasern erhielten von der BISFA den Gattungsnamen "Lyocell".

Aus WO 94/28217 ist ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung einer Suspension von Cellulose in wässrigem Aminoxid bekannt. Hierbei werden zerkleinerte Cellulose und eine Aminoxidlösung in einer horizontalen Mischkammer durch einen Rotor mit radialen Röhrelementen gemischt. Als Zeitdauer für eine Charge ist 21 Minuten angegeben. Diese Arbeitsweise ist nachteilig, weil wegen der kontinuierlichen Beaufschlagung der folgenden Lösestufe zwei solche Mischkammern parallel betrieben werden müssen. Außerdem ist die vollständige Entleerung der Mischkammern mit Schwierigkeiten verbunden.

Ferner ist es aus WO 96/33221 bekannt, eine Cellulosesuspension

- 2 -

in wässrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) herzustellen, indem die zerkleinerte Cellulose in einem Ringschichtmischer direkt mit dem wässrigen, z.B. 75 Masse-%igen NMMO gemischt wird. Die gebildete Suspension wird in einem separaten Filmtruder zur Lösung gebracht. Bei dem Ringschichtmischer ist nachteilig, daß nur eine zerkleinerte, im wesentlichen trockene Cellulose eingesetzt werden kann. Ist die Cellulose wasserhaltig, wird die Schichtbildung in dem Mischer durch die Vermischung mit der getrennt zugegebenen NMMO-Lösung erschwert. Das Wasser muß thermisch abgetrennt werden. Die löslichen Bestandteile des Zellstoffs gelangen in die Spinnlösung und führen zu nachteiligen Eigenschaften der Celluloseprodukte. Da die Suspension als Schicht transportiert wird, ist der auf den Apparatequerschnitt bezogene Durchsatz gering.

Aus DE 198 37 210.8 ist es bekannt, den Zellstoff vor der Bildung einer Suspension in Aminoxidlösung in Wasser zu suspendieren und nach einer bestimmten Zeit wieder teilweise von dem Suspensionsmittel zu trennen. Anschließend wird das feuchte Cellulosematerial zunächst in Abwesenheit von Aminoxid und anschließend zusammen mit Aminoxid durch eine horizontale Scherzone gefördert. Diese Arbeitsweise erfordert eine relativ lange Scherzone und damit einen erheblichen apparativen Aufwand. Die Bildung einer gleichmäßigen Suspension wird dadurch erschwert, daß das wässrige Aminoxid in ein das verfügbare Apparatevolumen vollständig ausfüllendes Cellulosematerial eingespeist wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung einer Suspension von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid mit verringertem apparativem Aufwand für die Suspensionsbildung und Celluloseaktivierung zwecks Einsatz im Lyocellverfahren zu schaffen. Insbesondere soll der auf das Volumen der Scherzone bezogene Durchsatz des Cellulosematerials vergrößert und damit die Herstellungszeit der Suspension verringert werden. Weitere Vorteile ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

- 3 -

Die Erfindung geht demzufolge aus von einem Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Suspension von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid für den Einsatz im Lyocellverfahren, bei dem man (a) aus Zellstoff und einer aminoxidf freien wässrigen Phase in einem Masseverhältnis in dem Bereich von 1:3 bis 1:40 eine Zellstoffsuspension bildet, (b) die Zellstoffsuspension zu einem Material mit einem Cellulosegehalt in dem Bereich von 20 bis 80 Masse-% entwässert, und (c) das feuchte Cellulosematerial mit soviel wasserhaltigem Aminoxid mischt und durch eine horizontale Scherzone fördert, daß sich nach der Mischung eine Suspension mit einem Aminoxid-Gehalt in der flüssigen Phase in dem Bereich von 70 bis 80 Masse-% ergibt, wobei die Suspension den verfügbaren Förderquerschnitt in der Scherzone im wesentlichen vollständig ausfüllt.

Dieses Verfahren ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe (c) dem feuchten Cellulosematerial in einer von dem Cellulosematerial nur teilweise ausgefüllten Fallzone wasserhaltiges Aminoxid in feinverteilter Form zugesetzt wird und das mit dem Aminoxid versetzte Cellulosematerial in die Scherzone eingeführt wird. Abweichend von dem Verfahren nach DE 198 37 210.8 entfällt der erste Teil der Scherzone, durch den das Cellulosematerial in Abwesenheit von NMMO gefördert und homogenisiert wird. Das wasserhaltige Aminoxid wird außerdem nicht in die von der Suspension im wesentlichen vollständig ausgefüllten Scherzone eingeführt, sondern in die vorgeschaltete Fallzone. Das Cellulosematerial füllt die Fallzone nur teilweise aus, so daß mit der Einspeisung des Aminoxids zugleich eine Vorverteilung des Aminoxids in dem feuchten Cellulosematerial erreicht wird. Diese Vorverteilung des Aminoxids ermöglicht es, die sich an die Fallzone anschließende Scherzone zur Bildung einer gleichmäßigen Suspension für die nachfolgende Lösungsbildung zu verkürzen. Dadurch ergibt sich gegenüber der Arbeitsweise nach DE 198 37 210.8 eine Scherzonenverkürzung um etwa 1/3 und eine Einsparung an Investitionskosten um 10 bis 15%.

- 4 -

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens düst man das wasserhaltige Aminoxid in die Fallzone ein. Dadurch werden die fallenden Teilchen des feuchten Cellulosematerials mit dem wasserhaltigen Aminoxid umhüllt, und es ergibt sich eine gute Vormischung, die in dem Scherapparat eine Verkürzung der sich anschließenden Homogenisierungsstrecke erlaubt. Bevorzugt düst man N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat in die Fallzone ein.

Überraschenderweise wurde trotz Verringerung der Prozessstufen bzw. der Herstellungszeit der Suspension eine verbesserte Qualität der Maische festgestellt, die sich an Hand des sehr guten Quellungszustandes der Celluloseteilchen in dem Dreistoffgemisch Cellulose/NMMO/Wasser am Ende der Scherzone feststellen läßt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Feinverteilung des Aminoxids in der Fallzone die sonst erforderliche Zeitspanne bis zum Angriff der NMMO-Lösung an den Celluloseteilchen abkürzt, so daß die Quellung der Teilchen insgesamt am Ende der Scherzone schon weiter fortgeschritten ist. Die Menge des in der Fallzone zugegebenen wasserhaltigen Aminoxids wird auf die eingesetzte Menge der Cellulose so abgestimmt, daß der Aminoxidgehalt in der flüssigen Phase der gebildeten Suspension in dem Zielbereich von 70 bis 80 Masse-% liegt.

In der oben genannten Stufe (a) kann der angelieferte Zellstoff (Rollen- oder Blattform) in einem Pulper oder Homogenisator mit Wasser aufgeschlagen werden. In dieser Stufe kann durch Zugabe von Enzymen die Reaktivität bzw. Zugänglichkeit der Zellstoffketten für das Aminoxid verbessert werden. Die Entwässerung in der Stufe (b) kann mittels Siebbandpresse, Schneckenpresse, Walzenfilter oder Zentrifugen erreicht werden. Vorzugsweise wird dabei bis auf einen Cellulosegehalt in dem Bereich von 45 bis 55 Masse-% entwässert. Der nach dem Entwässern noch gering schwankende Wassergehalt kann auf dem Transport zur Wägeeinrichtung vergleichmäßigt werden. Da das eingesetzte wasserhaltige Aminoxid häufig eine aus verbrauchtem Fällbad aufbereitete Regeneratlösung ist,

- 5 -

kann die Fällbadregenerierung auf die Bildung eines Aminoxidkonzentrats der benötigten Konzentration abzielen. Durch die kurzzeitige und in kurzer Scherzone erfolgende Scherung wird eine ausreichende Zerkleinerung und Homogenisierung der Cellulosepartikel erreicht, die bei dem bekannten Ringschichtmischer nicht möglich ist. Generell kann erfindungsgemäß ein wasserhaltiges Aminoxid mit einem Molverhältnis Aminoxid/Wasser in dem Bereich von 1:1 bis 1:2,2 eingesetzt werden. Das konzentrierteste Aminoxid, nämlich insbesondere NMMO-Monohydrat, wird bei wasserhaltiger Cellulose zur Anwendung kommen, die vor der erfindungsgemäßen Suspendierung beispielsweise mit Wasser aufgeschlagen und/oder enzymatisch oder thermisch vorbehandelt wurde.

Zweckmäßigerweise führt man die Herstellung der Maische bei einer Temperatur in dem Bereich von 75 bis 100°C durch. Bei diesen Temperaturen sind der Celluloseabbau und die Zersetzung des Aminoxids gering; andererseits werden die Homogenisierung und gleichmäßige Durchmischung der feuchten Cellulose mit dem Aminoxid durch die erhöhte Temperatur begünstigt. Die temperierte Suspension kann ohne wesentliche Temperaturänderung in einer anschließenden Stufe durch Wasserverdampfung unter Vakuum zur Lösung gebracht werden.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens führt man die Anmischung in einem kontinuierlichen Durchlauf durch und zieht man die Suspension am Ende der Scherzone kontinuierlich ab und leitet sie in eine Lösestufe ein. Da das Verfahren kontinuierlich abläuft, kann die gebildete Suspension kontinuierlich in die Lösestufe einlaufen, ohne daß ein Zwischenbehälter nötig ist.

Vorzugsweise arbeitet man in der Scherzone mit einer Verweilzeit in dem Bereich von 5 bis 30 min, insbesondere in dem Bereich von 10 bis 15 min.

Man kann das Verfahren unter Zugabe von Zusatzstoffen, wie z.B. Stabilisatoren durchführen. Diese Zusatzstoffe können ebenfalls in

- 6 -

der Fallzone zusammen mit dem Aminoxid zugesetzt werden.

Die Erfindung geht ferner von einer Vorrichtung aus mit (a) einem Mischapparat mit Mischorganen, Zuführstutzen für Zellstoff und wässriges Suspensionsmittel und Ableitungsstutzen für die Suspension, (b) einem mit dem Mischapparat verbundenen Trennapparat zur teilweisen Abtrennung des Suspensionsmittels von dem Zellstoff und (c) einem Scherapparat mit horizontalen, mit Scherwerkzeugen bestückten Wellen, einer Beschickungseinrichtung für das Zellstoffmaterial aus dem Trennapparat an dem einen Ende des Scherapparats und einem Ableitungsstutzen für die Suspension am anderen Ende des Scherapparats.

Diese Vorrichtung ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß die Beschickungseinrichtung ein Fallrohr für die Ausbildung einer Fallzone ist und mit in ihren Innenraum gerichteten Düsen für die Einbringung des wasserhaltigen Aminoxids in das Zellstoffmaterial versehen ist. Während nach DE 198 37 210.8 die Beschickungseinrichtung des Scherapparats ein Trichter für die Einführung des als Schüttung vorliegenden Cellulosematerials in den Scherapparat ist, ist erfindungsgemäß die Beschickungseinrichtung für die Ausbildung einer Fallzone vorgesehen, die von den Zellstoffmaterialteilchen durchfallen wird und daher die Möglichkeit bietet, diese Teilchen mit dem wässrigen Aminoxid zu besprühen und zu benetzen, so daß schon in der Fallzone eine Vormischung aus dem feuchten Cellulosematerial und dem wässrigen Aminoxid entsteht, die als solche in den Scherapparat eingezogen wird. Die Beschickungseinrichtung kann ein vertikales Rohr sein, das zylindrisch oder konisch zum Scherapparat hin sich verengend oder erweiternd ausgebildet sein kann. Beim Eintritt dieser Vormischung in den Scherapparat ist daher die Durchmischung der Cellulosepartikel mit wässrigem Aminoxid schon weiter fortgeschritten als bei der Einspeisung des Aminoxids in den Scherapparat bei dem Verfahren nach DE 198 37 210.8. Daher kann die Apparatelänge wesentlich verkürzt werden, ohne daß der Quellungszustand der Cellulosepartikel in der Suspension dadurch beeinträchtigt wird.

- 7 -

Vorzugsweise ist in dem Beschickungsrohr wenigstens eine mit Düsen bestückte Ringleitung angeordnet. Über diese Ringleitung wird das wässrige Aminoxid in das Fallrohr eingedüst. Dabei ist es von Vorteil, daß die das Rohr durchfallenden Teilchen oder Teilchenaggregate des feuchten Cellulosematerials möglichst klein sind. Gewünschtenfalls kann das teilentwässerte Cellulosematerial vor Eintritt in das Fallrohr über einen Zerkleinerer geführt werden.

Zweckmäßigerweise ist die wenigstens eine Ringleitung an eine beheizte Zulaufleitung angeschlossen. So wird vermieden, daß das wässrige Aminoxid innerhalb der Leitungen und Düsen fest wird.

Als Scherapparat kann ein horizontaler vielwelliger Reaktor, wie ein Mehrschneckenlöser mit selbstreinigenden Wärmeaustauschflächen, ein Reaktor mit 2 bis 8 gleichsinnig rotierenden, ineinandergreifenden Schnecken oder ein Mehrkammermischer zum Einsatz kommen.

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand der Zeichnung und durch das Beispiel näher beschrieben.

Die Zeichnung zeigt schematisch eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Ein Mischbehälter 1 wird durch Stutzen 2 mit Zellstoff und durch Stutzen 3 mit Wasser als Suspensionsmittel kontinuierlich beschickt. Die in dem Behälter 1 gebildete wässrige Zellsstoff suspension gelangt über die Leitung 4 zu einer Siebbandpresse 5, auf der sie auf einen Flüssigkeitsgehalt von 50% entwässert wird. Das auf der Siebbandpresse erhaltene feuchte Zellstoffmaterial gelangt als Vlies über eine Wägeeinrichtung 6 in ein trichterförmiges Fallrohr 7, das bei der dargestellten Ausführungsform innenseitig eine Ringleitung 8 mit in das Innere des Rohres gerichteten Düsen 9 aufweist. Die Ringleitung 8 wird über eine beheizte Zuführleitung 10 mit wässrigem NMMO beschickt. Das feuchte Zellstoffmaterial durchfällt das Rohr 7 und wird dabei mit dem eingedüsten wässrigen Aminoxid benetzt und beladen, so

- 8 -

daß am unteren Ende des Fallrohres 7 ein Gemisch aus wasserhaltigem Cellulosematerial und Aminoxid ansteht, das auch Luftpolster enthält. An das Fallrohr 7 schließt sich ein Mehrwellenapparat 11 an, in dem das in den Apparat eingezogene Gemisch durch die auf den Wellen 12 angeordneten Scher- und Förderelemente (nicht dargestellt) weiter durchmischt und zum Austrittsrohr 13 gefördert wird. Die mit dem Gemisch durch das Fallrohr 7 eingeschleppte Luft und etwas Wasserdampf werden durch den Stutzen 14 abgezogen. An das Austrittsrohr 13 schließt sich ein Löseapparat an, der ähnlich wie der Mehrwellenapparat 11 gebaut ist. In ihm erfolgt bei erhöhter Temperatur die Bildung der Celluloselösung. Der Apparat 11 wie auch der nicht dargestellte Löseapparat sind mit einem Heizmantel (nicht dargestellt) versehen, so daß die gewünschte Misch- bzw. Lösetemperatur eingehalten werden kann.

#### Beispiel

In einem Turbolöser werden 70 kg atro eines Fichtensulfitzellstoffs (Cuoxam-DP 510;  $\alpha$ -Cellulosegehalt > 90%) mit Weichwasser im Flottenverhältnis von 1:20 aufgeschlagen und homogenisiert. Mit Hilfe einer Dickstoffpumpe wird die Suspension in eine Stoffbütte gepumpt und auf eine Stoffdichte von 10 g/l bei einer Temperatur von 50°C verdünnt. Auf einer Naßvliesanlage mit anschließender Abpressung wird ein Zellstoffvlies mit einem Feststoffgehalt von 50% hergestellt und mit einem Durchsatz von 33,5 kg/h Zellstoff über einen Fallschacht in einen Doppelschneckenapparat kontinuierlich eingeführt. Eine Homogenisierung des Zellstoffs erfolgt auf dem Transport zur Wägeeinrichtung. Über eine beheizte Zulaufleitung wird gleichzeitig über Düsen im Fallschacht NMMO-Monohydrat in einer Menge von 127,3 kg/h zugegeben. In der folgenden Scher- und Homogenisierungszone des Doppelschneckenapparats wird die Cellulose/Wasser-Suspension mit dem NMMO-Monohydrat gleichmäßig vermischt. Man erhält eine Maische mit einem NMMO-Gehalt von 76%, so daß in einer nachfolgenden Verdampfungsstufe eine Spinnlösung mit 12,9 %igem Cellulosegehalt hergestellt werden kann.

Bei der Qualitätsbeurteilung der Suspension nach dem Anmaischer

- 9 -

wurde der Quellungszustand der Celluloseteilchen nach ASG-Standard gemessen. Es wurden maximal 3 nicht angequollene Celluloseteilchen pro  $\text{cm}^2$  in der Maische festgestellt, was laut Qualitätsstandard mit sehr gut eingestuft ist.

Die Qualitätsbeurteilung der aus der Suspension gebildeten Spinnlösung erfolgte mit Mikroskop V 300, Firma Hund, Wetzlar mit einer Auswertungseinheit (Videokamera und Printer der Fa. JVC). Die Anzahl der ungelösten Celluloseteilchen der Spinnprobe wird je  $1 \text{ cm}^2$  angegeben. Es gilt die folgende Qualitätseinstufung:

Anzahl der ungelösten Celluloseteilchen/ $\text{cm}^2$	Benotung
0 bis 5	1
6 bis 10	2
11 bis 15	3
15	nicht verspinnbar

Die Spinnlösung dieses Beispiels enthielt keine ungelösten Teilchen/ $\text{cm}^2$ . Die Celluloselösung ist zur direkten Verarbeitung zu Fasern, Filamentgarnen und Folien nach dem Trocken-Naßspinnverfahren gut geeignet.

Die Erfindung ist nicht auf die in Figur 1 dargestellte Ausführungsform beschränkt. Das wässrige Aminoxid kann nicht nur vom Umfang (Mantel) der Fallzone senkrecht oder schräg auf- oder abwärts zur Fallrichtung eingedüst werden, sondern auch am Eingang 7<sup>a</sup> des Fallrohres parallel und/oder schräg zur Fallrichtung. Bei der Einbringung vom Umfang her erfolgt dies zweckmäßig in der oberen Hälfte des Fallrohres 9. Die Beschickungsgeschwindigkeit des Fallrohres wird auf die Fördergeschwindigkeit des Mehrwellenapparats vorzugsweise so abgestimmt, daß im untersten Teil des Fallrohres 7 vor dem Eintritt in den Mehrwellenapparat 11 eine Schüttung ansteht, so daß möglichst wenig Luft in den Mehrwellenapparat eingezogen wird,

- 10 -

### Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Suspension von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid für den Einsatz im Lyocellverfahren, bei dem man

(a) aus Zellstoff und einer aminoxidf freien wässrigen Phase in einem Masseverhältnis in dem Bereich von 1:3 bis 1:40 eine Zellstoffsuspension bildet,

(b) die Zellstoffsuspension zu einem Material mit einem Cellulosegehalt in dem Bereich von 20 bis 80 Masse-% entwässert, und

(c) das feuchte Cellulosematerial mit soviel wasserhaltigem Aminoxid mischt und durch eine horizontale Scherzone fördert, daß sich nach der Mischung eine Suspension mit einem Aminoxid-Gehalt in der flüssigen Phase in dem Bereich von 70 bis 80 Masse-% ergibt, wobei die Suspension den verfügbaren Förderquerschnitt in der Scherzone im wesentlichen vollständig ausfüllt,

dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe (c) dem feuchten Cellulosematerial in einer von dem Cellulosematerial nur teilweise ausgefüllten Fallzone wasserhaltiges Aminoxid in feinverteilter Form zugesetzt wird und das mit dem Aminoxid versetzte Cellulosematerial in die Scherzone eingeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das wasserhaltige Aminoxid in die Fallzone eindüst.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat in die Fallzone eindüst.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Scherzone mit einer Verweilzeit in dem Bereich von 5 bis 30 min arbeitet.

- 11 -

5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit

(a) einem Mischapparat (1) mit Mischorganen, Zuführstutzen (2,3) für Zellstoff und wässriges Suspendierungsmittel und einem Ableitungsstutzen für die Suspension,

(b) einem mit dem Mischapparat (1) verbundenen Trennapparat (5) zur teilweisen Abtrennung des Suspendierungsmittels von dem Zellstoff und

(c) einem Scherapparat (11) mit horizontalen, mit Scherwerkzeugen bestückten Wellen (12) mit einer Beschickungseinrichtung für das Zellstoffmaterial aus dem Trennapparat (5) an dem einen Ende des Scherapparats und einem Ableitungsstutzen (13) für die Suspension am anderen Ende des Scherapparats,

dadurch gekennzeichnet, daß die Beschickungseinrichtung als Fallrohr (7) für die Ausbildung einer Fallzone eingerichtet ist und mit in den Innenraum des Fallrohres gerichteten Einrichtungen für die Einbringung wasserhaltigen Aminoxids in das Zellstoffmaterial versehen ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß n dem Fallrohr (7) wenigstens eine mit Düsen (9) bestückte Leitung (8), vorzugsweise eine Ringleitung angeordnet ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine Ringleitung (8) an eine beheizte Zulaufleitung (10) angeschlossen ist.

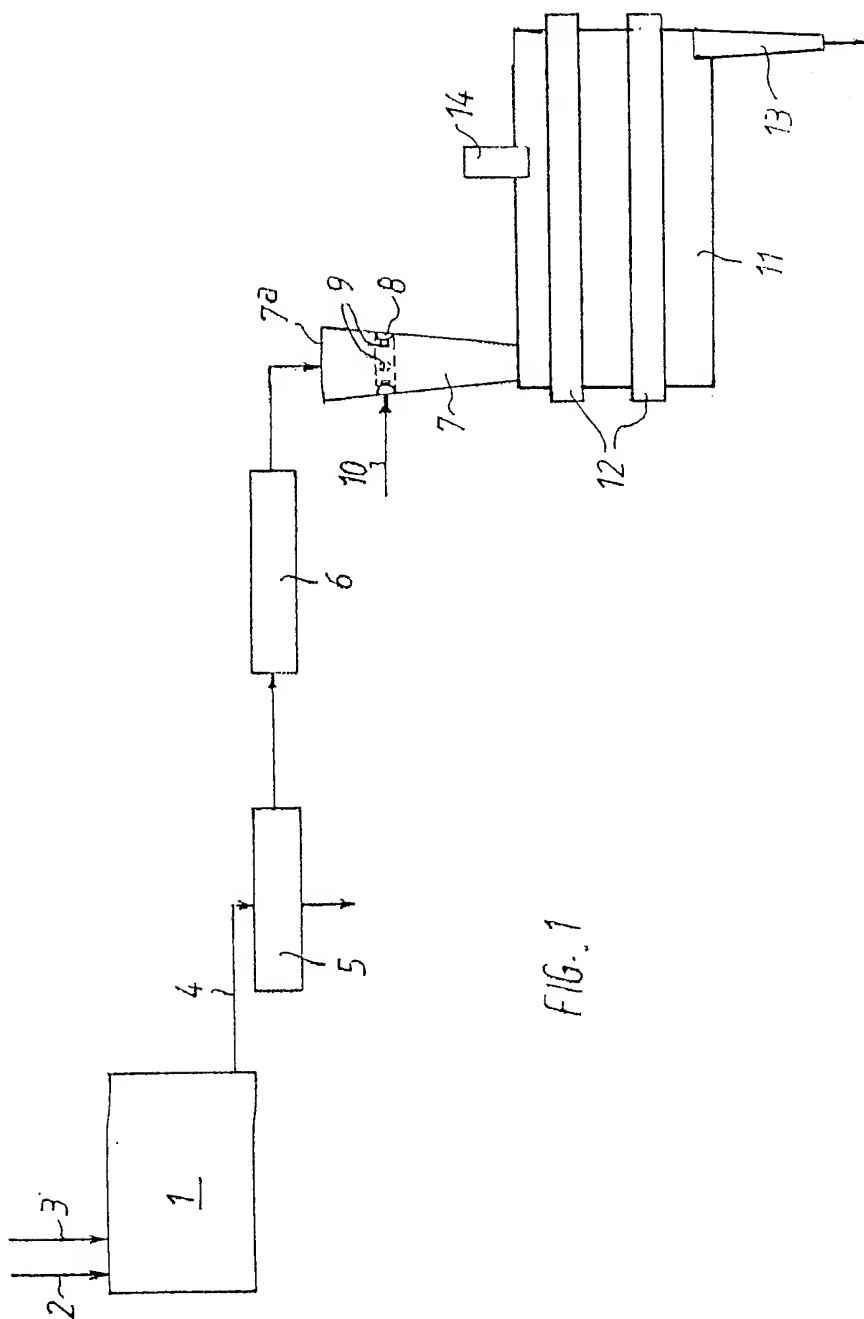


FIG. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/03413

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08B1/00 D01F2/00 D01D1/02 C08J5/18 C08L1/02  
//C08L1:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08B D01F D01D C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 09563 A (BLECH MARCO ;KAGALOWSKI LEO (DE); KIND UWE (DE); ALGERU SCHWARZA G) 24 February 2000 (2000-02-24) the whole document & DE 198 37 210 C 11 November 1999 (1999-11-11) cited in the application ---	1-7
A	WO 96 33302 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 24 October 1996 (1996-10-24) the whole document -----	1-7



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 March 2001

Date of mailing of the international search report

19/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/03413

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0009563	A	24-02-2000	DE 19837210 C	11-11-1999
WO 9633302	A	24-10-1996	AT 402411 B	26-05-1997
			AT 67495 A	15-09-1996
			AT 156526 T	15-08-1997
			AU 697242 B	01-10-1998
			AU 5260296 A	07-11-1996
			BG 101062 A	30-04-1999
			BR 9606330 A	18-11-1997
			CA 2192437 A	24-10-1996
			CN 1157012 A	13-08-1997
			CZ 9603565 A	17-06-1998
			DE 19680249 D	27-11-1997
			DE 59600017 D	11-09-1997
			EP 0765407 A	02-04-1997
			ES 2105918 T	16-10-1997
			GB 2303099 A	12-02-1997
			GR 3025098 T	30-01-1998
			HK 1001593 A	26-06-1998
			HU 9603505 A	29-11-1999
			JP 10508914 T	02-09-1998
			NO 965443 A	18-12-1996
			PL 317725 A	28-04-1997
			SI 765407 T	28-02-1998
			SK 160696 A	06-08-1997
			TR 960954 A	21-11-1996
			US 5603883 A	18-02-1997
			ZA 9602931 A	20-08-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/03413

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08B1/00 D01F2/00 D01D1/02 C08J5/18 C08L1/02  
//C08L1:02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08B D01F D01D C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 09563 A (BLECH MARCO ;KAGALOWSKI LEO (DE); KIND UWE (DE); AL CERU SCHWARZA G) 24. Februar 2000 (2000-02-24) das ganze Dokument & DE 198 37 210 C 11. November 1999 (1999-11-11) in der Anmeldung erwähnt ----	1-7
A	WO 96 33302 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 24. Oktober 1996 (1996-10-24) das ganze Dokument -----	1-7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. März 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/03/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCI/DE 00/03413

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0009563 A	24-02-2000	DE 19837210 C	11-11-1999
WO 9633302 A	24-10-1996	AT 402411 B	26-05-1997
		AT 67495 A	15-09-1996
		AT 156526 T	15-08-1997
		AU 697242 B	01-10-1998
		AU 5260296 A	07-11-1996
		BG 101062 A	30-04-1999
		BR 9606330 A	18-11-1997
		CA 2192437 A	24-10-1996
		CN 1157012 A	13-08-1997
		CZ 9603565 A	17-06-1998
		DE 19680249 D	27-11-1997
		DE 59600017 D	11-09-1997
		EP 0765407 A	02-04-1997
		ES 2105918 T	16-10-1997
		GB 2303099 A	12-02-1997
		GR 3025098 T	30-01-1998
		HK 1001593 A	26-06-1998
		HU 9603505 A	29-11-1999
		JP 10508914 T	02-09-1998
		NO 965443 A	18-12-1996
		PL 317725 A	28-04-1997
		SI 765407 T	28-02-1998
		SK 160696 A	06-08-1997
		TR 960954 A	21-11-1996
		US 5603883 A	18-02-1997
		ZA 9602931 A	20-08-1996